

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

0p1238
J1000 U.S. PTO
09/965589
09/26/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-297209

出 願 人

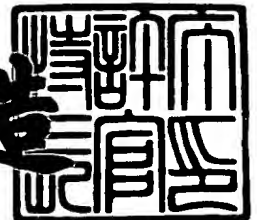
Applicant(s):

チッソ株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3078921

【書類名】 特許願

【整理番号】 750115

【提出日】 平成12年 9月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C211/39
C07C211/54
C09K 11/06
H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 王 国防

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 内田 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 横井 肇

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 中野 隆治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 古川 顕治

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

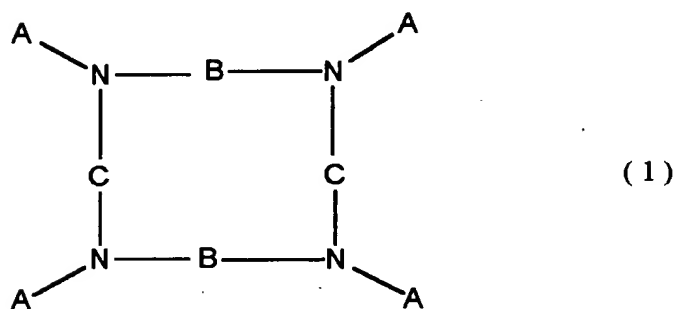
【書類名】 明細書

【発明の名称】 環状 3 級アミン化合物およびこの化合物を含有する有機電界発光素子

【特許請求の範囲】

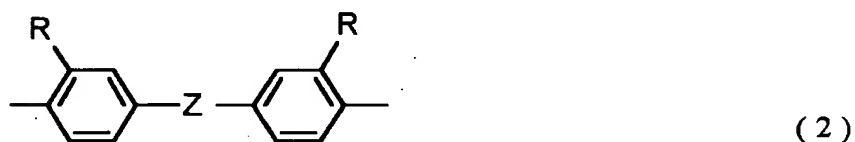
【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、A は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を示し、B は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式 2 価基を示し、C は一般式 (2))

【化 2】



(式中、R はメチル基または水素原子、Z は単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ を示す。) で表される基、置換もしくは無置換の縮合環式アリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式 2 価基を示す。但し、4 個の A はその一部が異なる基であってもよい。) で表される環状 3 級アミン化合物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物が含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物が正孔輸送層に含有さ

れていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 4】請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物が発光層に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 5】請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物が正孔注入層に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 6】請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物からなる有機電界発光材料。

【請求項 7】請求項 1 に記載の環状 3 級アミン化合物からなる正孔輸送材料

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な環状 3 級アミン化合物およびそれらを用いた有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子と略記する。）に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、次世代のフルカラーフラットパネルディスプレイとして有機 EL 素子が注目され、活発な研究開発がなされている。有機 EL 素子は発光層を 2 つの電極で挟んだ注入型発光素子であり、有機発光層に電子と正孔を注入してそれらが再結合することにより光を発するものである。用いられる材料には低分子材料と高分子材料があり、共に高輝度な有機 EL 素子が得られることが示されている。

【 0 0 0 3 】

このような有機 EL 素子には 2 つのタイプがある。1 つは、タン (C. W. Tang) らによって発表された蛍光色素を添加した電子輸送材料を発光層として用いたもの (J. Appl. Phys., 65, 3610(1989))、もう一つは、蛍光色素自身を発光層として用いたもの（例えば、Appl. Phys. 27, L269(1988)に記載されている素子）である。

【 0 0 0 4 】

蛍光色素を発光層として用いたタイプには、大きく分けてさらに 3 つのタイプ

がある。1つ目は、発光層を電子輸送層と正孔輸送層で挟んで三層としたもの、2つ目は、正孔輸送層と発光層とを積層して二層としたもの、3つ目は、電子輸送層と発光層とを積層して二層としたものである。このように積層構造をとることにより、有機EL素子の発光効率が向上することが知られている。

【0005】

上記各構成の有機EL素子における電子輸送層は、電子伝達化合物を含有するものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。正孔輸送層および正孔注入層は、正孔伝達化合物を含有する層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する。正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、陽極からより低い電界で多くの正孔を発光層に伝達し、さらに電子輸送層または電子注入層から注入された電子を発光層に閉じ込めることが可能となるので、発光効率が向上するなど発光性能に優れた有機EL素子を得ることができる。

【0006】

しかしながら、これらの有機EL素子は実用化のために十分な性能を有していなかった。その大きな原因は、使用材料の耐久性の不足にあり、特に正孔輸送材料の耐久性が乏しいことが挙げられる。有機EL素子の有機層に結晶粒界などの不均質部分が存在すると、その部分に電界が集中して素子の劣化、破壊につながると考えられている。そのため有機層はアモルファス状態で使用されることが多い。また、用いられる正孔輸送材料の正孔輸送性が十分でなく、素子の発光効率が実用的には十分ではなかった。

【0007】

このような有機EL素子に使用される正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料が知られているにも拘わらず、実用に適した材料は少ない。例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル（以下、TPDと略記する。）が報告されている（Appl. Phys. Lett., 57, 6, 531(1990)）が、この化合物は熱安定性に乏しく、素子の寿命などに問題があった。米国特許第5047687号、米国特許第4047948号、米国特許第4536457号、特公平6-323

07号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平8-87122号公報および特開平8-259940号公報にも多くのトリフェニルアミン誘導体が記載されているが、十分な特性を持つ化合物はない。

【0008】

特開平4-308688号公報、特開平6-1972号公報およびAdv. Mater., 6, 677(1994)に記載されているスターバーストアミン誘導体、特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、特開平7-97355号公報、特開平8-48656号公報、特開平8-100172号公報、特開平9-194441号公報およびJ. Chem. Soc. Chem. Comm., 2175, (1996)に記載されている化合物においても、高発光効率で長寿命であるという実用上必須の特性を併せ持つものはない。また、Org. Lett., 1, 13, 2057(1999)には、テトラアザシクロファン誘導体が開示されているが、有機EL素子材料としての記述はなかった。

【0009】

上述のように、従来の有機EL素子に用いられる正孔輸送材料は、実用上十分な性能を有しておらず、優れた材料を使用することにより、有機EL素子の効率及び寿命を高めることが望まれている。さらに、大部分の有機EL素子の発光は、電荷輸送層とは別個に設けられた発光層若しくは電子輸送層から得られることが多く、正孔輸送層から得られるものは少ない。この理由としては、同時に使用する電子輸送層との相性の問題もあるが、正孔輸送材料自身の発光色、および発光強度も重要な因子になっていると考えられる。正孔輸送層であると同時に発光層としても機能させることができれば、より実用的価値が高くなることが予測されるにもかかわらず、そのような材料は少ない。また、そのような材料は多くの場合、発光波長が長く、短波長の発光を取り出すことができないなどの問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高発光効率で長寿命な有機EL素子、これに用いられる

新規な化合物、正孔輸送材料及び有機電界発光材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

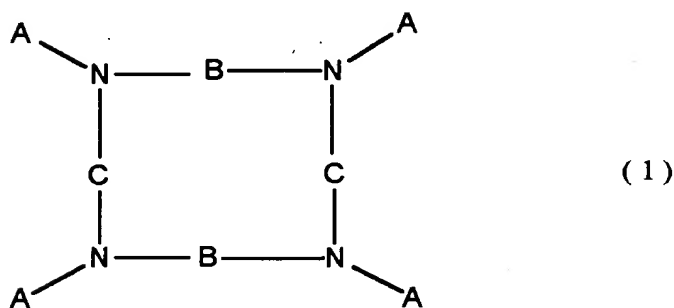
本発明者らは、従来の有機EL素子が抱えている上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の環状3級アミン化合物を用いることにより、高効率、長寿命な有機EL素子を得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0012】

本発明は、以下により構成される。

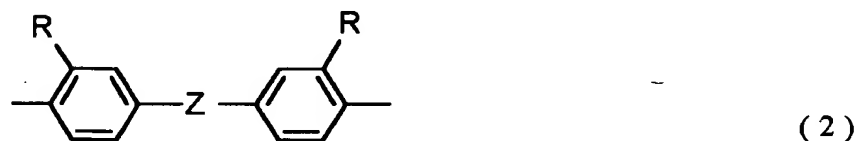
(1) 一般式(1)

【化3】



(式中、Aは炭素数1～6のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を示し、Bは置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式2価基を示し、Cは一般式(2)

【化4】



(式中、Rはメチル基または水素原子、Zは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ を示す。)で表される基、置換もしくは無置換の縮合環式アリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式2価基を示す。但し、4個のAはその一部が

異なる基であってもよい。) で表される環状 3 級アミン化合物。

【 0 0 1 3 】

(2) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物が含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【 0 0 1 4 】

(3) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物が正孔輸送層に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【 0 0 1 5 】

(4) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物が発光層に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【 0 0 1 6 】

(5) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物が正孔注入層に含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【 0 0 1 7 】

(6) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物からなる有機電界発光材料。

【 0 0 1 8 】

(7) 前記 (1) 項に記載の環状 3 級アミン化合物からなる正孔輸送材料。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。一般式 (1) における A は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基である。これらの基の具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基、フリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、イソインドリル基、クロメニル基、イソクロメニル基、キノリル基、イソキノリル基およびナフトチオフェニル基などが挙げられ、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フリル基、チエニル基

、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基およびイソインドリル基が好ましい。また、4個のAは、同一の基であっても一部が異なる基であってもよい。なお、ここに挙げた基は、特に限定しない限り、遊離原子価を有する原子について複数の位置を選択できるものであり、以下に挙げる基についても同様とする。

【0020】

一般式(1)におけるBは、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式二価基であり、フェニレン基、トリレン基、ビフェニルジイル基、ナフチレン基、フルオレンジイル基、ビナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、チオフェンジイル基、フランジイル基、カルバゾールジイル基およびジベンゾフランジイル基などを具体例としてあげることができる。この中で、1,3-フェニレン基、5-メチル-1,3-フェニレン基、2,7-ナフチレン基、フラン-2,5-ジイル基およびチオフェン-2,5-ジイル基が好ましい。

【0021】

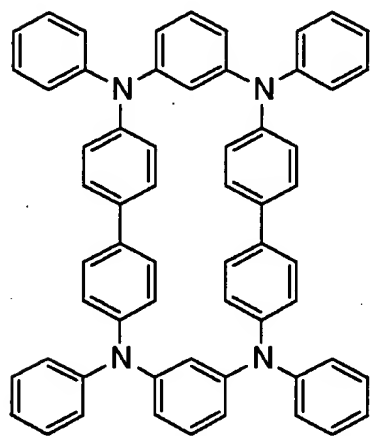
一般式(1)におけるCは、前記一般式(2)で表される基、置換もしくは無置換の縮合環式アリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロ環式2価基であり、具体例としてビフェニル-4,4'-ジイル基、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイル基、ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、スチルベン-4,4'-ジイル基、ジフェニルアセチレン-4,4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基、ベンゾフェノン-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルフォン-4,4'-ジイル基、1,4-ナフチレン基、フルオレン-1,4-ジイル基、アントラセン-1,4-ジイル基、フラン-2,5-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基、イソベンゾフラン-1,3-ジイル基およびチエノ[2,3-b]チオフェン-2,5-ジイルなどが挙げられる。これらの中で、ビフェニル-4,4'-ジイル基、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイル基、ジフェニルメタン-4,4'-ジイル基、ジフェニルアセチレン-4,4'-ジイル基、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基、ジフェニルスルフィド-4,4'-

ジイル基、ジフェニルスルフォン-4, 4'-ジイル基、1, 4-ナフチレン基、フラン-2, 5-ジイル基およびチオフェン-2, 5-ジイル基が好ましい。

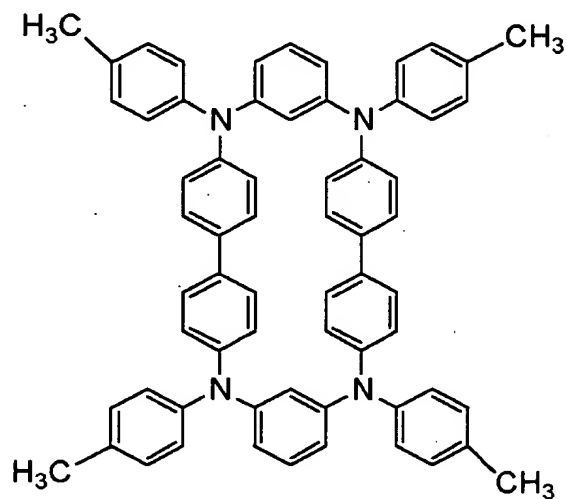
【0022】

そして、一般式(1)で表わされる新規な環状3級アミン化合物の具体例として、下記の式(3)～(18)で表わされる化合物を挙げることができる。

【化5】



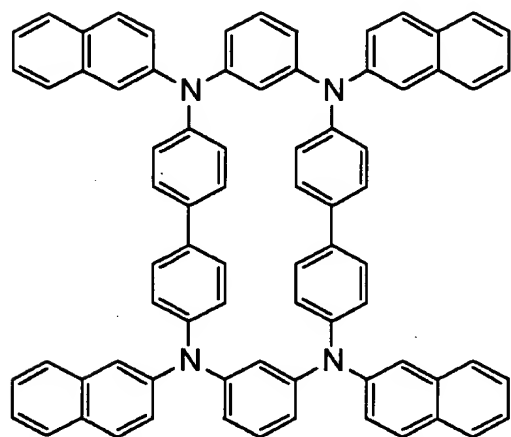
(3)



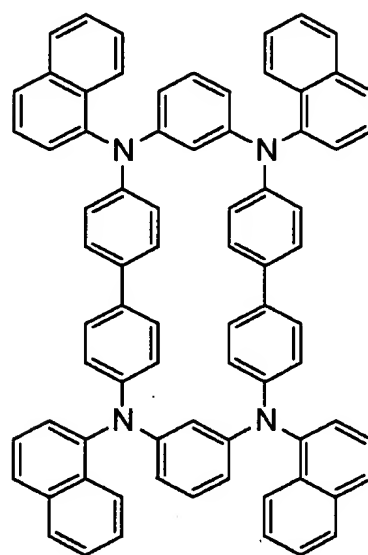
(4)

【0023】

【化 6】



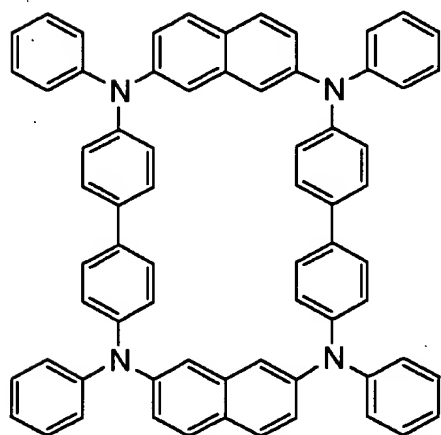
(5)



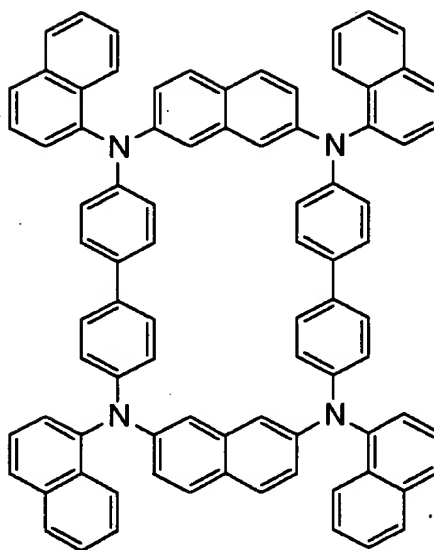
(6)

【0024】

【化 7】



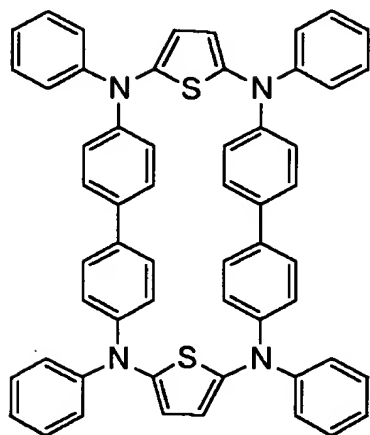
(7)



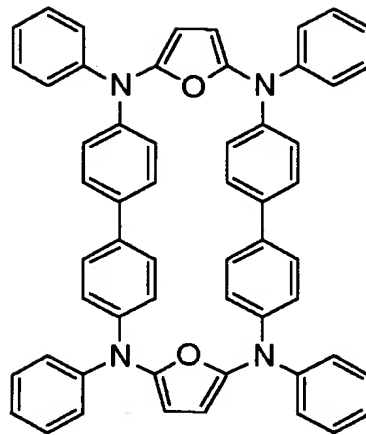
(8)

【0025】

【化8】



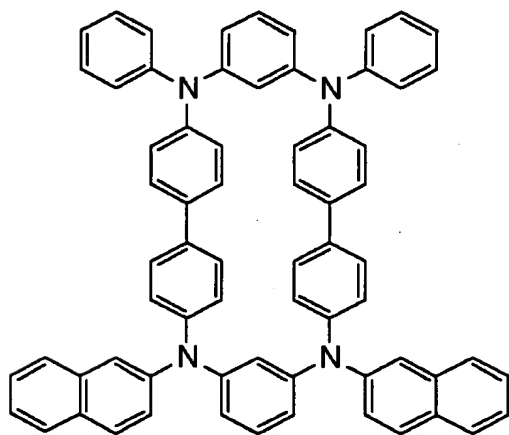
(9)



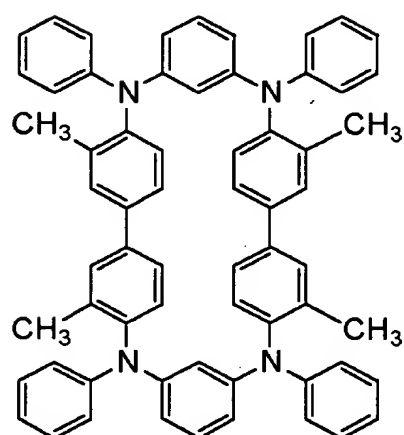
(10)

【0026】

【化9】



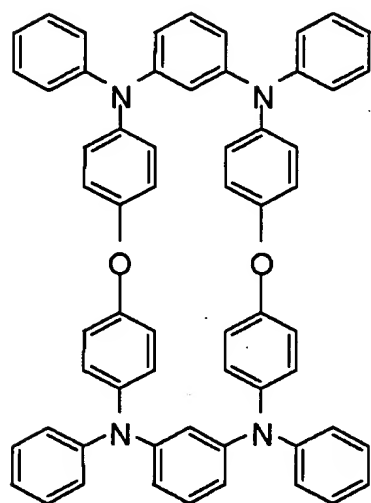
(11)



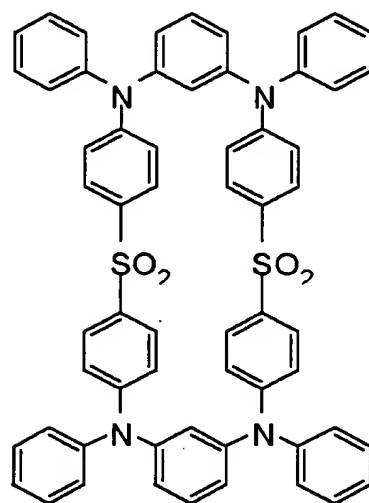
(12)

【0027】

【化 10】



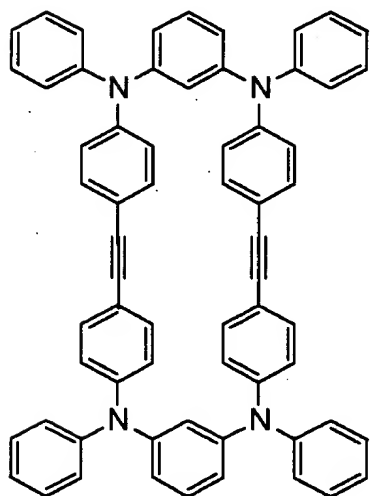
(13)



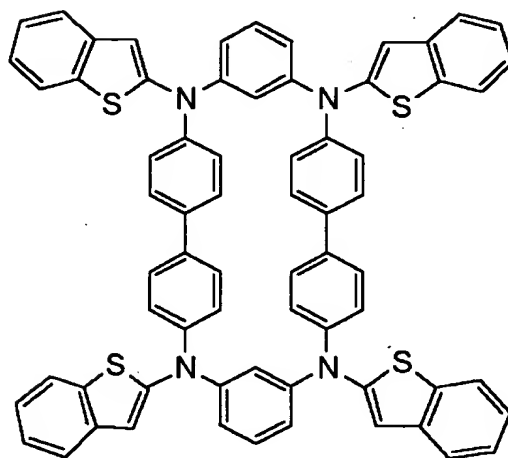
(14)

【0028】

【化 11】



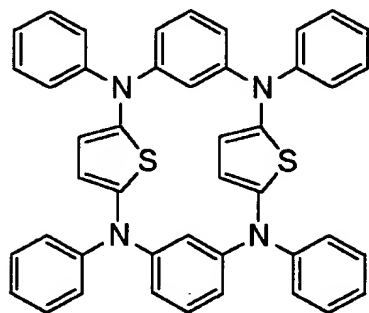
(15)



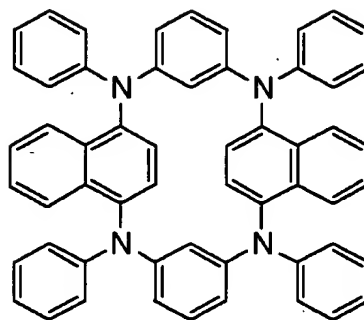
(16)

【0029】

【化 1 2】



(17)



(18)

【0 0 3 0】

これらの環状3級アミン化合物は、既知の合成法を利用して合成することができる。例えば、一般式(1)に則して説明すると、 $A-NH-B-NH-A$ で表されるジアミン化合物と CX_2 (Xはハロゲン原子を示す。)で表されるジハロゲン化物とをUllmann反応を応用することによって反応させる方法が一般的な方法である。この方法では、 $A-NH-C-NH-A$ で表されるジアミン化合物と BX_2 (Xは前記と同じ意味を示す。)で表されるジハロゲン化物とを反応させてもよく、どちらを選ぶかは原料となるジアミン化合物とジハロゲン化物の入手可能性または合成しやすさを考慮して決めればよい。なお、この方法による場合には、Aが同一でないときは複数の生成物が得られることになるが、ジアミン化合物の一方のNH基を保護して順次反応を進めるなどの工夫をすれば、1種の化合物中に異なるA基を導入することが可能である。

【0 0 3 1】

Ullmann反応は、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウムなどの塩基を存在させ、溶媒の存在下あるいは無溶媒下で加熱反応させる方法である。溶媒を用いる場合には、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、ジクロロベンゼン、キノリンなどが用いられる。本発明の場合、反応温度は $160\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、反応性が悪い場合にはオートクレーブなどを用いてより高温の反応を行っても良い。また

、銅粉あるいは酸化銅やハロゲン化銅のような触媒を加えて反応を行うのが通常であり、この方が有利である。

【 0 0 3 2 】

本発明の環状 3 級アミン化合物はそれ自身蛍光を発し、発光材料として適している。特に、本発明の環状 3 級アミン化合物は発光色が青色であるので、黄、緑、赤色等の他の発光材料を添加することにより、異なる発光色の有機 E L 素子を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

また、本発明の有機 E L 素子は、高効率であるばかりでなく、保存時及び駆動時の耐久性が高い。これは、本発明で使用される一般式 (1) で表わされる環状 3 級アミン化合物の特徴の 1 つでもある。一般式 (1) の A としては、アリール基もしくはヘテロ環基が好ましく、アルキル基の場合、耐久性がやや劣る。

【 0 0 3 4 】

本発明の有機 E L 素子の構造としては、各種の態様があるが、基本的には一對の電極（陽極と陰極）間に、上記の環状 3 級アミン化合物を含有する有機層（以下、環状 3 級アミン層という）を挟持した構造であり、所望に応じて、環状 3 級アミン層に、通常、有機 E L 素子に使用される正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料もしくは電子輸送材料などを添加することができる。また、環状 3 級アミン層を発光層として使用する場合、この発光層に他の発光材料を添加することにより、異なる波長の光を発生させたり、発光効率を向上させることができる。また、これら通常、有機 E L 素子に使用される正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料もしくは電子輸送材料などを正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層あるいは電子輸送層などとして該環状 3 級アミン層に積層することもできる。

【 0 0 3 5 】

具体的な構成としては、(1) 陽極／環状 3 級アミン層／陰極、(2) 陽極／環状 3 級アミン層／発光層／陰極、(3) 陽極／環状 3 級アミン層／発光層／電子注入層／陰極、(4) 陽極／正孔注入層／環状 3 級アミン層／発光層／電子注入層／陰極、(5) 陽極／環状 3 級アミン層／正孔輸送層／発光層／電子注入層

／陰極、(6)陽極／正孔注入層／環状3級アミン層／電子注入層／陰極などの積層構造を挙げることができる。これらの場合、正孔注入層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を設けることにより、発光効率および素子の耐久性を向上させたり、寿命を伸ばすことができる。

【0036】

本発明の有機EL素子は、上記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。基板としては、機械的強度、熱安定性および透明性を有するものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルムなどを用いることができる。

【0037】

本発明の有機EL素子の陽極物質としては、4 e Vより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を用いることができる。具体例として、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド（以下、ITOと略記する）、 SnO_2 、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0038】

陰極物質としては、4 e Vより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を使用できる。具体例としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム合金、アルミニウム合金等があり、合金としては、アルミニウム／弗化リチウム、アルミニウム／リチウム、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウムなどが挙げられる。

【0039】

有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率を10%以上とすることが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百 Ω/m 以下とすることが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常10 nm～1 μm 、好ましくは10～400 nmの範囲に選定される。このような電極は、上述の電極物質を使用して蒸着やスパッタリングなどの方法で、薄膜を形成させることにより作製することができる。

【0040】

本発明の有機EL素子に使用される、本発明の電荷輸送材料以外の正孔注入材

料および正孔輸送材料については、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 0 4 1 】

例えば、カルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど）、トリアリールアミン誘導体（TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニル（以下、NPDと略記する。）、4, 4', 4''-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン、J. Chem. Soc. Chem. Comm., 2175(1996)に記載されている化合物、特開昭57-144558号公報、特開昭61-62038号公報、特開昭61-124949号公報、特開昭61-134354号公報、特開昭61-134355号公報、特開昭61-112164号公報、特開平4-308688号公報、特開平6-312979号公報、特開平6-267658号公報、特開平7-90256号公報、特開平7-97355号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、特開平8-100172号公報または特開平8-48656号公報に記載されている化合物、Adv. Mater., 6, 677(1994)に記載されているスターバーストアミン誘導体など）、スチルベン誘導体（日本化学会第72春季年会講演予稿集（II）、1392ページ、2PB098に記載のものなど）、フタロシアニン誘導体（無金属、銅フタロシアニンなど）、ポリシランなどがあげられる。

【 0 0 4 2 】

なお、本発明の有機EL素子における正孔注入層および正孔輸送層は、上記の化合物の一種以上を含有する一つの層で構成されていてもよく、上記の化合物の一種以上と本発明の電荷輸送材料とを含有する一つの層で構成されてもよい。また、上記の化合物の一種以上を含有する複数の層を積層したものでもよく、上記の化合物の一種以上と本発明の電荷輸送材料とを含有する複数の層を積層したも

のでもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明の有機EL素子に使用される、本発明の電荷輸送材料以外の電子注入材料および電子輸送材料については特に制限はなく、光導電材料において、電子伝達化合物として従来から慣用されているもの、有機EL素子の電子注入層および電子輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 0 4 4 】

このような電子伝達化合物の好ましい例として、ジフェニルキノン誘導体（電子写真学会誌、30, 3(1991)などに記載のもの）、ペリレン誘導体（J. Apply. P. hys., 27, 269(1988)等に記載のもの）や、オキサジアゾール誘導体（前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988)）、Appl. Phys. Lett., 55, 1489(1989)などに記載のもの）、チオフエン誘導体（特開平4-212286号公報などに記載のもの）、トリアゾール誘導体（Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)などに記載のもの）、チアジアゾール誘導体（第43回高分子学会予稿集、(I II) P1a007などに記載のもの）、オキシシン誘導体の金属錯体（電子情報通信学会技術研究報告、92(311), 43(1992)などに記載のもの）、キノキサリン誘導体のポリマー（Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994)などに記載のもの）、フェナントロリン誘導体（第43回高分子討論会予稿集、14J07などに記載のもの）などを挙げるすることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明の有機EL素子の発光層に用いる、本発明の発光材料以外の発光材料としては、高分子学会編 “高分子機能材料シリーズ” 光機能材料”、共同出版(1991)、P236に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。

【 0 0 4 6 】

具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クオーターフェニル

などのオリゴフェニレン系化合物、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-フェニル-5-オキサゾリル)ベンゼン、1, 4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、2, 5-ビス(5-ターシャリー-ブチル-2-ベンズオキサゾリル)チオフェン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 6-ジフェニル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭63-264692号公報記載のオキシシ誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料、およびペリレン染料、独国特許2534713号公報に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、1146(1993)に記載のスチルベン誘導体、特開平7-278537号公報記載のスピロ化合物および特開平4-363891号公報記載のオキサジアゾール系化合物などが好ましい。

【0047】

本発明の有機EL素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、スピンコート法およびキャスト法などの公知の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に限定はなく、素材の性質に応じて適宜選定することができるが、通常2nm~5000nmの範囲に選定される。

【0048】

なお、環状3級アミン化合物を薄膜化する方法としては、均質な膜が得やすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から蒸着法を適するのが好ましい。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、環状3級アミン化合物の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造および会合構造などにより異なるが、一般的に、ボート加熱温度50~400℃、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-150~+300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選定することが好ましい。

【0049】

次に、本発明の環状3級アミン化合物を用いて有機EL素子を作成する方法の一例として、前述の陽極／環状3級アミン化合物／陰極からなる有機EL素子の作成法について説明する。適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上に環状3級アミン化合物の薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に陰極用物質からなる薄膜を蒸着法により、 $1\mu\text{m}$ 以下の膜厚になるように形成させて陰極とすることにより、目的の有機EL素子を得られる。なお、上述の有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にし、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【0050】

このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として印加すればよく、電圧 $2\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると、透明又は半透明の電極側（陽極又は陰極、及び両方）より発光が観測できる。また、この有機EL素子は、交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0051】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

合成例1

前記の式(3)で表される化合物（以下、TACBと略記する）の合成
N、N'-ジフェニル-m-フェニレンジアミン 0.91g 、4、4'-ジヨードビフェニル 2.8g 、銅粉 1.75g 、炭酸カリウム 7.77g 、 0.19g の18-クラウン-6およびo-ジクロロベンゼン 175ml をフラスコに入れて、窒素雰囲気下、 180°C で5時間還流した後、N、N'-ジフェニル-m-フェニレンジアミン 0.91g およびo-ジクロロベンゼン 175ml の溶液を滴下し、更に 180°C で48時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、固体をろ過して除去し、ろ液を減圧濃縮した後、乾固物をTHF（テトラヒドロフラン）で洗浄した。次いで、トルエン 90ml を用い、ソックスレー抽出方法で抽出すると、目的とする化合物 1g の白色結晶を得た。元素分析は $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_4$ と

して下記の通りであった。

| | C (%) | H (%) | N (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 87.77 | 5.41 | 6.82 |
| 実測値 | 87.80 | 5.35 | 6.85 |

この化合物のトルエン中での発光色は青色であった。

なお、原料化合物を適宜選択することにより、この合成例と全く同様の方法で、他の環状3級アミン化合物をそれぞれ合成することができる。

【0052】

実施例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを50nmの厚さに蒸着したもの（東京三容真空(株)製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（真空機工(株)製）の基盤ホルダーに固定し、合成例1で合成したTACBをいれたモリブデン製蒸着用ボート、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以下、ALQと略記する。）をいれたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムをいれたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムをいれたタングステン製蒸着用ボートを装着した。真空槽を 1×10^{-3} Paまで減圧し、TACB入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚50nmになるようにTACBを蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、ALQ入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚50nmになるようにALQを蒸着して発光層を形成した。蒸着速度は0.1～0.2nm/秒であった。その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚0.5nmになるように0.003～0.01nm/秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚100nmになるように0.2～0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、約3.6Vの直流電圧を印加すると、約3.6mA/cm²の電流が流れ、輝度は約100cd/m²、発光効率2.4lm/Wで波長526nmの緑色発光を得た。初期100cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命は約1500時間であった。また、100℃に加熱しても発光が見られた。

【0053】

比較例 1

実施例 1 で用いた T A C B を N P D に代えた以外は、実施例 1 と同様な方法で有機 E L 素子を作成した。 I T O 電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、直流電圧約 4 V を印加すると約 $4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度約 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ 、発光効率 $1.91 \text{ m} / \text{W}$ であった。初期 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命は約 960 時間であった。また、 100°C に加熱したところ、発光が見られなくなった。

【 0 0 5 4 】

実施例 2

実施例 1 と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、合成例 1 で合成した T A C B を入れたモリブデン製蒸着用ボート、N P D を入れたモリブデン製蒸着用ボート、A L Q を入れたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムを入れたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ボートを装着した。真空槽を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで減圧し、T A C B 入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 40 nm になるように T A C B を蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、N P D 入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 10 nm になるように N P D を蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、A L Q 入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 50 nm になるように A L Q を蒸着して発光層を形成した。以上の蒸着速度は $0.1 \sim 0.2 \text{ nm} / \text{秒}$ であった。その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 0.5 nm になるように $0.003 \sim 0.01 \text{ nm} / \text{秒}$ の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボート加熱して、膜厚 100 nm になるように $0.2 \sim 0.5 \text{ nm} / \text{秒}$ の蒸着速度で蒸着することにより、有機 E L 素子を得た。I T O 電極を陽極、弗化リチウム／アルミニウム電極を陰極として、約 4 V の直流電圧を印加すると、約 $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度は約 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ 、発光効率 $2.61 \text{ m} / \text{W}$ で波長 520 nm の緑色発光を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

実施例 1 と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、合成例

1で合成したTACBをいれたモリブデン製蒸着用ボート、9, 9'-スピロビシラフルオレンをいれたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムをいれたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムをいれたタングステン製蒸着用ボートを装着した。真空槽を 1×10^{-3} Paまで減圧し、TACB入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚50 nmになるようにTACBを蒸着して正孔輸送性発光層を形成した。次に、9, 9'-スピロビシラフルオレン入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚50 nmになるように9, 9'-スピロビシラフルオレンを蒸着して電子輸送層を形成した。以上の蒸着速度は0.1~0.2 nm/秒であった。その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚0.5 nmになるように0.003~0.01 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、次いでアルミニウム入りの蒸着用ボート加熱して、膜厚100 nmになるように0.2~0.5 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、6 Vの直流電圧を印加すると、波長430 nmの青色発光を得た。

【0056】

実施例4

実施例1と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、合成例1で合成したTACBをいれたモリブデン製蒸着用ボート、4, 4', 4"-トリリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミンをいれたモリブデン製蒸着用ボート、ALQをいれたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムをいれたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムをいれたタングステン製蒸着用ボートを装着した。真空槽を 1×10^{-3} Paまで減圧し、4, 4', 4"-トリリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚40 nmになるように4, 4', 4"-トリリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミンを蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、TACB入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚10 nmになるようにTACBを蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、ALQ入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚50 nmになるようにALQを蒸着して発光層を形成した。以上の蒸着速度は0.1~0.

2 nm/秒であった。その後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚 0.5 nm になるように 0.003~0.01 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボート加熱して、膜厚 100 nm になるように 0.2~0.5 nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機 EL 素子を得た。ITO 電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、3.5 V の直流電圧を印加すると、約 3.5 mA/cm² の電流が流れ、輝度約 100 cd/m²、発光効率 2.5 lm/W で波長 523 nm の緑色発光を得た。

【0057】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、特定の環状 3 級アミン化合物を用いることとしたため、高発光効率で長寿命な有機 EL 素子、これらに用いられる新規な正孔輸送材料、正孔注入材料および有機電界発光材料を提出することができる。即ち、本発明の EL 素子は、環状 3 級アミン化合物を含有する電荷輸送材料および発光材料を正孔輸送層、正孔注入層および/もしくは発光層として使用しているため、高発光効率、長寿命、フルカラー化が容易である。従って、本発明の有機 EL 素子を用いることにより、フルカラーディスプレイなどの高効率なディスプレイ装置が作成できる。

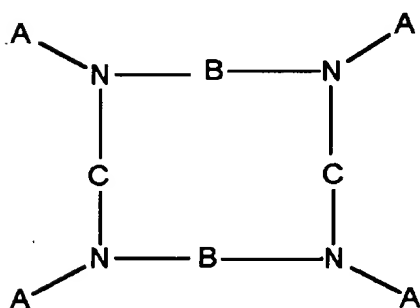
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】従来の有機EL素子に用いられる正孔輸送材料は、実用上十分な性能を有しておらず、また正孔輸送層から発光が得られるものは少ない。本発明の目的は、高発光効率、長寿命で青色発光可能な有機EL素子を提供することにある。

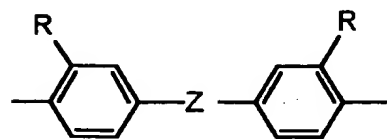
【解決手段】一般式(1)で表される環状3級アミン化合物および該化合物が含有されていることを特徴とする有機電界発光素子。(式中、Aは炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を示し、Bはアリーレン基またはヘテロ環式2価基を示し、Cは下記の一般式(2)で表される基、縮合環式アリーレン基またはヘテロ環式2価基を示す。一般式(2)中のRは水素原子またはメチル基、Zは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ を示す。)

【化1】



(1)

【化2】



(2)

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名 チッソ株式会社